



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119581663 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 07

(21) 申请号 202411776112.6

(22) 申请日 2024.12.04

(71) 申请人 远景动力技术(江苏)有限公司

地址 214443 江苏省无锡市江阴市申港街
道申泰路66号

申请人 远景睿泰动力技术(上海)有限公司

(72) 发明人 余乐 刘兴伟

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 刘振绮

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

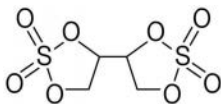
权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

电解液及锂离子电池

(57) 摘要

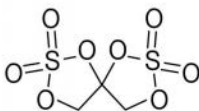
本发明涉及二次电池技术领域,具体为一种耐高压锂离子电池电解液。电解液包括溶剂、锂盐、非极性稀释剂和由式(1)、(2)或(3)表示的硫系添加剂。其中,溶剂包括碳酸酯类溶剂;锂盐溶解于溶剂中;非极性稀释剂在电解液中的质量分数为21%-60%;硫系添加剂和非极性稀释剂的质量比为1:200-1:10。本发明中的电解液可提升锂离子电池的循环能力,并保证锂离子电池的其



式(1)



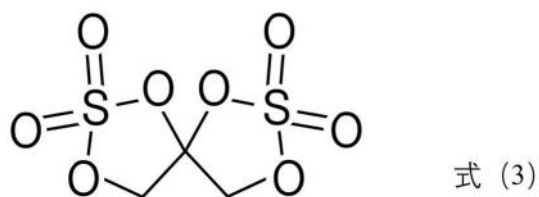
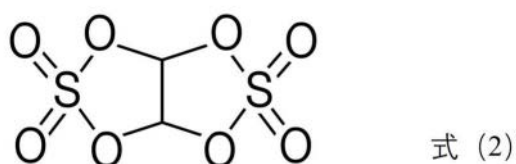
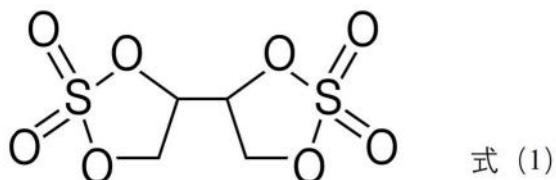
式(2)



式(3)

它性能维持稳定。

1. 一种电解液,其特征在于,包括:
 溶剂,所述溶剂包括碳酸酯类溶剂;
 锂盐,溶解于所述溶剂中;
 非极性稀释剂,所述非极性稀释剂在所述电解液中的质量分数为21%-60%;
 硫系添加剂,所述硫系添加剂和所述非极性稀释剂的质量比为1:200-1:10,所述硫系添加剂为由式(1)、(2)或(3)表示的化合物



2. 如权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述非极性稀释剂为三氟甲苯、二氟苯、三氟苯、甲苯、乙苯、十氟戊烷、全氟己酮、全氟丁基乙醚、全氟丁基甲醚中的一种或多种。
3. 如权利要求1或2所述的电解液,其特征在于,所述非极性稀释剂在所述电解液中的质量分数为25%-50%。
4. 如权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述硫系添加剂和所述非极性稀释剂的质量比为1:100-1:25。
5. 如权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述碳酸酯类溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种。
6. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括正极极片、负极极片、隔膜和如权利要求1至5中任一项所述的电解液。
7. 如权利要求6所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极极片包括正极集流体和正极活性物质,所述正极活性物质包括镍锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物中的任意一种或至少两种的组合。
8. 如权利要求6所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极极片包括负极集流体和负极活性物质,所述负极活性物质包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳化合物或钛酸锂中的任意一种或至少两种的组合。

电解液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池技术领域,具体为一种电解液以及锂离子电池。

背景技术

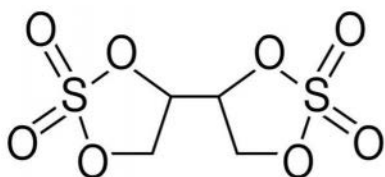
[0002] 目前,锂离子电池在电动汽车和规模储能领域迅速发展,占领了大量的市场份额。为了追求电动汽车更快的充电速度和更长的续航里程,锂离子电池被要求有更高的快充能力和更高的能量密度。

[0003] 现有技术中,一些正极材料,例如是高镍三元正极,可以显著提升锂离子电池能量密度。然而,因为三价镍离子等高活性金属离子的不稳定性,会与空气反应生成表面残碱。表面残碱对电解液有很强的催化活性,使电解液在正极表面发生持续的氧化分解,从而导致锂离子电池发生快速的容量损失和气体产生,引起电池循环寿命的衰减。而当锂离子电池处于高荷电状态(State of charge, SOC)状态时,电解液在正极表面发生的氧化分解或其他副反应程度将更加剧烈,使得锂离子电池的循环寿命衰减更为严重。

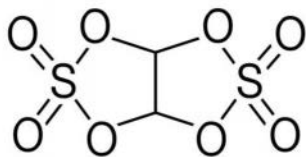
发明内容

[0004] 针对以上问题,本发明提供了一种电解液,当锂离子电池处于高SOC状态时,该电解液在正极表面发生副反应的程度较弱,进而可以明显提高锂离子电池的循环寿命。

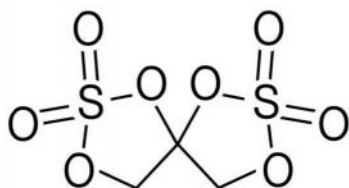
[0005] 本发明的一个方面提供一种电解液,该电解液包括溶剂、锂盐、非极性稀释剂和硫系添加剂。其中,溶剂包括碳酸酯类溶剂;锂盐溶解于溶剂中;非极性稀释剂在电解液中的质量分数为21%-60%;硫系添加剂和非极性稀释剂的质量比为1:200-1:10,硫系添加剂为由式(1)、式(2)或式(3)表示的化合物。



式 (1)



式 (2)



式 (3)

[0007] 可选地,非极性稀释剂为三氟甲苯、二氟苯、三氟苯、甲苯、乙苯、十氟戊烷、全氟己

酮、全氟丁基乙醚、全氟丁基甲醚中的一种或多种。

[0008] 可选地,非极性稀释剂在电解液中的质量分数为25%-50%。

[0009] 可选地,硫系添加剂和非极性稀释剂的质量比为1:100-1:25。

[0010] 可选地,碳酸酯类溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种。

[0011] 本发明第二方面提供一种锂离子电池,包括正极极片、负极极片、隔膜和上述的电解液。

[0012] 可选地,正极极片包括正极集流体和正极活性物质,其中,正极活性物质包括镍锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物中的任意一种或至少两种的组合。

[0013] 可选地,负极极片包括负极集流体和负极活性物质,其中,负极活性物质包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳化合物或钛酸锂中的任意一种或至少两种的组合。

[0014] 本发明的一些示例中提供的电解液通过使用非极性稀释剂,实现了电解液和高镍三元等正极材料的稳定兼容。

[0015] 具体的,一方面由于非极性稀释剂自身具有良好的氧化稳定性,其不容易发生氧化分解,电解液中非极性稀释剂的加入能够减少碳酸酯类溶剂和正极表面的接触,进而减少碳酸酯类溶剂分解的概率;另一方面,非极性稀释剂对于锂盐没有解离作用,因此非极性稀释剂的加入能够压缩电解液中锂离子的溶剂化结构,使其形成含阴离子的溶剂化结构,从而提升电解液整体的氧化稳定性。并且,稀释剂的加入还能够降低碳酸酯类溶剂的活度,进一步提升碳酸酯类溶剂的氧化稳定性。

[0016] 但是,非极性稀释剂存在还原稳定性较差的问题,其在石墨或硅等材质的负极表面会发生持续的还原分解。发明人发现,向含有非极性稀释剂的电解液中加入由式(1)、(2)或(3)表示的硫系添加剂能够进一步解决这一问题,实现非极性稀释剂和负极的良好兼容并且不会对锂离子电池的其余性能产生影响。这是因为这类硫系添加剂在负极生成的固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interface, SEI)产物具有较高的极性,此SEI膜产物在非极性稀释剂中的溶解度极低,因此能够形成完整且致密的SEI膜。同时,该类硫系添加剂的不饱和度和硫元素的含量均高于常用的硫系添加剂(如硫酸乙烯酯DTD和1,3-丙烷磺酸内酯PS等),因此其分解生成的SEI膜组分具有更高的交联度和更多的硫含量,进一步提升了SEI膜的致密性并降低了SEI膜组分在非极性稀释剂中的溶解度。本发明中采用的硫系添加剂不仅能够阻止非极性稀释剂在负极表面的还原分解,还能够以极少的添加量来构筑优质的SEI膜。

具体实施方式

[0017] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

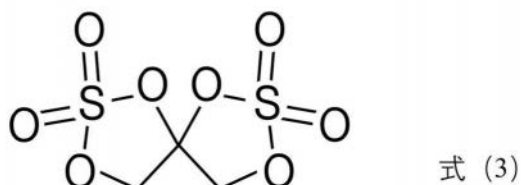
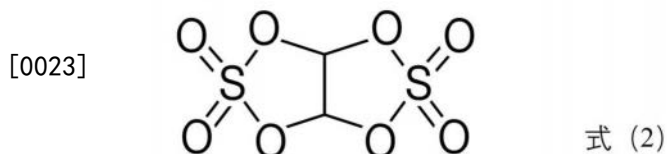
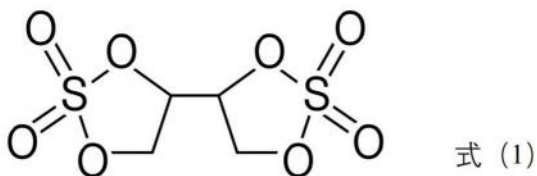
[0018] 除非另外说明或存在矛盾之处,本文中使用的术语或短语具有以下含义:

[0019] 固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interface, SEI):在锂离子电池充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层。

[0020] 电池荷电状态(State of charge, SOC):SOC是电池剩余电量占电池额定容量的百分比,用来反映电池的剩余容量,表示电池继续工作的能力。在完全放电完毕的情况下SOC为0,完全充满电的情况下SOC为1,一般用0-100%来表示。

[0021] 本文中,涉及到数值范围,如无特别说明,该数值范围内可选的数值的分布视为连续,且包括该数值范围的两个数值端点(即最小值及最大值),以及这两个数值端点之间的每一个数值。当提供多个数值范围描述特征或特性时,可以合并这些数值范围。

[0022] 本发明的第一方面提供一种电解液,包括溶剂、锂盐、非极性稀释剂和硫系添加剂。其中,溶剂包括碳酸酯类溶剂;锂盐溶解于溶剂中;非极性稀释剂在电解液中的质量分数为21%-60%;硫系添加剂和非极性稀释剂的质量比为1:200-1:10,硫系添加剂为由式(1)、(2)或(3)表示的化合物。



[0024] 即,硫系添加剂为[4,4'-双(1,3,2-二氧代硫杂环戊烷)]2,2',2'-四氧化物、乙二醛二硫酸酯、1,3,6,8-四氧杂-2,7-二硫杂螺[4.4]壬烷2,2',7,7'-四氧化物中的一种或多种。

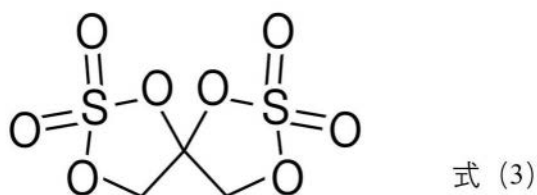
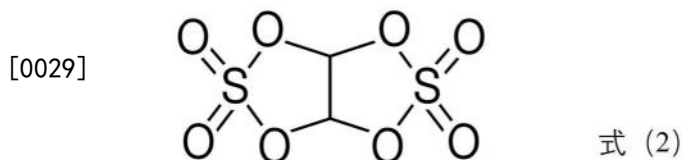
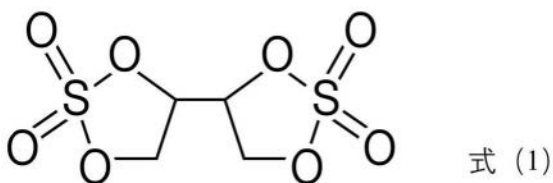
[0025] 在锂离子电池的电解液中,由于碳酸酯类溶剂对锂盐具有良好的解离度,并且碳酸酯类溶剂与石墨负极具有较好的兼容性。在本发明的实施例中,电解液中的溶剂包括碳酸酯类溶剂,具体为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种。

[0026] 然而碳酸酯类溶剂的氧化稳定性较差,随着三元正极材料中镍含量的升高,常规基于碳酸酯类溶剂的电解液已无法满足电化学稳定的需求。目前常采用向电解液中加入正极成膜添加剂的方法,以解决电解液氧化稳定性差的问题,但是这种方法通常又会带来其他方面电性能的恶化,例如功率性能和低温性能。

[0027] 因此在本发明的一些实施例中,电解液具有非极性稀释剂组分,以改善电解液的

氧化稳定性,实现电解液和高镍三元等正极材料的稳定兼容。一方面是由于非极性稀释剂自身具有良好的氧化稳定性,不容易发生氧化分解,非极性稀释剂的加入能够减少碳酸酯类溶剂和正极表面的接触,进而减少碳酸酯类溶剂氧化分解的概率;另一方面,非极性稀释剂对于锂盐没有解离作用,因此非极性稀释剂的加入能够压缩电解液中锂离子的溶剂化结构,使其形成含阴离子的溶剂化结构,从而提升电解液整体的氧化稳定性。并且,非极性稀释剂的加入还能够降低碳酸酯类溶剂的活度,这也能够提升碳酸酯类溶剂的氧化稳定性。在本发明的一些实施例中,非极性稀释剂优选为三氟甲苯、二氟苯、三氟苯、甲苯、乙苯、十氟戊烷、全氟己酮、全氟丁基乙醚、全氟丁基甲醚中的一种或多种,更优选地,非极性稀释剂为三氟甲苯。为有效提升电解液整体的氧化稳定性和调节溶剂化结构,同时维持电解液的电导率稳定,非极性稀释剂在电解液中的质量分数优选为21%-60%,更优选地,该质量分数为25%-50%。

[0028] 通过对本发明的实施例进行锂离子电池循环能力的测试结果分析,发明人发现,由于非极性稀释剂存在还原稳定性较差的问题,其会在锂离子电池的石墨或硅等负极表面发生持续的还原分解。针对这一问题,发明人通过在本发明的一些实施例的电解液中引入由式(1)、(2)或(3)表示的硫系添加剂,实现了非极性稀释剂和负极的良好兼容并且保持锂离子电池的其他性能均处于良好的稳定状态。上述硫系添加剂结构式如下:



[0030] 而之所以具有上述结构式的硫系添加剂能够在本发明实施例中实现了非极性稀释剂和负极的良好兼容,一方面是因为该类硫系添加剂在负极生成的SEI膜产物具有较高的极性,而这类SEI膜产物在非极性稀释剂中的溶解度极低,因此能够形成完整且致密的SEI膜;另一方面,该类硫系添加剂的不饱和度和硫元素的含量均高于常用的硫系添加剂(例如DTD和PS等),因此其分解生成的SEI膜组分具有更高的交联度和更多的硫含量,从而进一步提升了SEI膜的致密性并降低了SEI膜组分在非极性稀释剂中的溶解度。该类硫系添加剂不仅能够阻止稀释剂的还原分解,还能够以极少的添加量来构筑优质的SEI膜。

[0031] 其中,在本发明的一些实施例中,硫系添加剂优选为[4,4'-双(1,3,2-二氧化硫杂

环戊烷)]2,2,2',2'-四氧化物,即式(1)。为实现非极性稀释剂和负极的良好兼容并且保持锂离子电池的其他性能均处于稳定状态,本发明实施例中由式(1)、(2)或(3)表示硫系添加剂和非极性稀释剂的质量比优选为1:200-1:10,更优选地,该质量比为1:100-1:25。

[0032] 在本发明的另外一些实施例中,电解液中还包括氟代添加剂和锂盐添加剂。其中,氟代添加剂可以与本发明实施例中引入的由式(1)、(2)或(3)表示的硫系添加剂共同参与SEI膜的生成,形成富氟化锂与硫化锂等无机组分的SEI膜,以上均匀致密的SEI膜可以保证锂离子电池的循环及高温存储性能的稳定性;而锂盐添加剂可以在锂离子的溶剂化结构中引入不同的阴离子基团,这些阴离子基团可以参与正极CEI/负极SEI的成膜,改善成膜质量,避免电解液在电极表面发生持续的副反应而引起活性锂的损失。氟代添加剂优选为氟代碳酸乙烯酯、三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯、2-氟吡啶、双氟代碳酸酯乙烯酯中的一种或多种,该氟代添加剂在电解液中的质量分数优选为1%-12%;锂盐类添加剂优选为二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二氟二草酸磷酸锂(LiODFP)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、双氟磺酰亚胺锂盐(LiFSI)、二草酸硼酸锂(LiBOB)中的一种或多种,该锂盐添加剂在电解液中的质量分数优选为0.1%-5%。

[0033] 本发明的第二方面还提供了一种锂离子电池,该锂离子电池包括正极极片、负极极片、隔膜和上述实施例中的电解液。在电池充放电过程中,锂离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出,隔膜设置在正极极片和负极极片之间,起到隔离的作用,电解液在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

[0034] 本发明实施例提供的锂离子电池的正极极片包括正极集流体和正极活性物质。正极集流体通常采用具有良好导电性及机械强度的材质,在此不作限制,本发明实施例中优选铝箔作为正极集流体。正极活性物质可包括镍锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物中的任意一种或至少两种的组合。在本发明实施例提供的锂离子电池中,正极活性物质优选为锂镍钴锰氧化物化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)。优选地, $0.6 \leq x < 1$,更优选地,正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0035] 锂离子电池的负极极片包括负极集流体和负极活性物质。负极集流体可以采用具有良好导电性及机械强度的材质,在此不作限制,本发明优选铜箔作为负极集流体。负极活性物质可包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳化合物、钛酸锂中的任意一种或至少两种的组合,本领域技术人员可以根据实际需求进行选择,本发明实施例中锂离子电池的负极活性物质优选为石墨。

[0036] 隔离膜选用本领域常规的种类,例如,可以选用聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)多孔膜作为隔离膜,隔离膜的厚度为9至18 μm ,透气率为180s/100mL至380s/100mL;孔隙率为30%至50%。

[0037] 以下通过具体的实施例和对比例对本发明的技术方案进行详细说明,除非另有说明,以下实施例中所使用的原料和试剂均为市售商品,或者可以通过本领域的常规方法制备而得,以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0038] 不同组别的实施例和对比例的电解液组成具体参考表1

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例提供了一种锂离子电池电解液,电解液中溶剂由碳酸乙烯酯和碳酸甲乙

酯按质量比为1:9组成;选用的锂盐为六氟磷酸锂(LiPF_6),该锂盐浓度为 1mol/L ;选用的非极性稀释剂为三氟甲苯,其在电解液中的质量分数为35%;选用的硫系添加剂为[4,4'-双(1,3,2-二氧代硫杂环戊烷)]2,2,2',2'-四氧化物,即式(1),其在电解液中的质量分数为0.5%。电解液中除了非极性稀释剂、硫系添加剂、锂盐之外,剩余部分为上述混合溶剂。

[0041] 实施例2-7

[0042] 与实施例1体系相同,但是三氟甲苯在电解液中的质量分数分别为15%、21%、25%、50%、60%和70%,其余与实施例1相同。

[0043] 实施例8-13

[0044] 与实施例1体系相同,但是式(1)在电解液中的质量分数分别为0.1%、0.175%、0.35%、1.4%、3.5%和7%,其余与实施例1相同。

[0045] 实施例14

[0046] 与实施例1体系相同,使用甲苯作为非极性稀释剂,其在电解液中的质量分数为35%,其余与实施例1相同。

[0047] 实施例15

[0048] 与实施例1体系相同,使用乙苯作为非极性稀释剂,其在电解液中的质量分数为35%,其余与实施例1相同。

[0049] 实施例16

[0050] 与实施例1体系相同,使用十氟戊烷作为非极性稀释剂,其在电解液中的质量分数为35%,其余与实施例1相同。

[0051] 实施例17

[0052] 与实施例1体系相同,使用全氟己酮作为非极性稀释剂,其在电解液中的质量分数为35%,其余与实施例1相同。

[0053] 实施例18

[0054] 与实施例1体系相同,使用全氟丁基乙醚作为非极性稀释剂,其在电解液中的质量分数为35%,其余与实施例1相同。

[0055] 实施例19

[0056] 与实施例1体系相同,使用乙二醛二硫酸酯,即式(2),作为硫系添加剂,其在电解液中的质量分数为0.5%,其余与实施例1相同。

[0057] 实施例20

[0058] 与实施例1体系相同,使用1,3,6,8-四氧杂-2,7-二硫杂螺[4.4]壬烷2,2,7,7-四氧化物,即式(3),作为硫系添加剂,其在电解液中的质量分数为0.5%,其余与实施例1相同。

[0059] 实施例21

[0060] 与实施例1体系相同,使用式(1)和式(2)同时作为硫系添加剂,式(1)和式(2)在电解液中的质量分数分别为0.3%和1%,其余与实施例1相同。

[0061] 实施例22

[0062] 与实施例1体系相同,使用式(2)和式(3)同时作为硫系添加剂,式(2)和式(3)在电解液中的质量分数分别为0.2%和0.8%,其余与实施例1相同。

[0063] 实施例23

[0064] 与实施例1体系相同,使用式(1)和式(3)同时作为硫系添加剂,式(1)和式(3)在电解液中的质量分数分别为0.5%和0.3%,其余与实施例1相同。

[0065] 对比例1

[0066] 与实施例1体系相同,制备电解液时不使用非极性稀释剂,其余与实施例1相同。

[0067] 对比例2

[0068] 与实施例1体系相同,制备电解液时不使用硫系添加剂,其余与实施例1相同。

[0069] 对比例3

[0070] 与实施例1体系相同,制备电解液时不使用非极性稀释剂和硫系添加剂,其余与实施例1相同。

[0071] 对比例4

[0072] 与实施例1体系相同,制备电解液时不使用由式(1)、(2)或(3)表示的硫系添加剂,使用1,3-丙烷磺酸内酯(PS)作为添加剂,其在电解液中的质量分数为0.5%,其余与实施例1相同。

[0073] 对比例5

[0074] 与实施例1体系相同,制备电解液时不使用由式(1)、(2)或(3)表示的硫系添加剂,使用硫酸乙烯酯(DTD)作为添加剂,其在电解液中的质量分数为0.5%,其余与实施例1相同。

[0075] 表1.不同组别的实施例和对比例的电解液组成

[0076]

组分 组别	非极性稀释剂		添加剂		硫系添加剂和非 极性稀释剂的质量比
	种类	质量分数 (wt.%)	种类	质量分数 (wt.%)	
实施例 1	三氟甲苯	35	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 2	三氟甲苯	15	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 3	三氟甲苯	21	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 4	三氟甲苯	25	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 5	三氟甲苯	50	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 6	三氟甲苯	60	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 7	三氟甲苯	70	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 8	三氟甲苯	35	式 (1)	0.1	1: 350
实施例 9	三氟甲苯	35	式 (1)	0.175	1: 200
实施例 10	三氟甲苯	35	式 (1)	0.35	1: 100
实施例 11	三氟甲苯	35	式 (1)	1.4	1: 25
实施例 12	三氟甲苯	35	式 (1)	3.5	1: 10
实施例 13	三氟甲苯	35	式 (1)	7	1: 5
实施例 14	甲苯	35	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 15	乙苯	35	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 16	十氟戊烷	35	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 17	全氟己酮	35	式 (1)	0.5	1: 70

[0077]

实施例 18	全氟丁基 乙醚	35	式 (1)	0.5	1: 70
实施例 19	三氟甲苯	35	式 (2)	0.5	1: 70
实施例 20	三氟甲苯	35	式 (3)	0.5	1: 70
实施例 21	三氟甲苯	35	式 (1)	0.3	1: 27
			式 (2)	1	
实施例 22	三氟甲苯	35	式 (2)	0.2	1: 35
			式 (3)	0.8	
实施例 23	三氟甲苯	35	式 (1)	0.5	1: 44
			式 (3)	0.3	
对比例 1	/	/	式 (1)	0.5	/
对比例 2	三氟甲苯	35	/	/	/
对比例 3	/	/	/	/	/
对比例 4	三氟甲苯	35	PS	0.5	1: 70
对比例 5	三氟甲苯	35	DTD	0.5	1: 70

[0078] 将实施例1至23与对比例1至5的电解液分别用于锂离子电池制备中。

[0079] 本发明实施例中,电化学装置为锂离子电池,锂离子电池为一次锂离子电池或二次锂离子电池,包括:正极极片、负极极片、位于正极和负极之间的隔膜以及电解液。本发明实施例的二次锂离子电池的制备方法如下:

[0080] (1) 正极极片的制备

[0081] 将正极活性物质 ($\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$)、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按质量比95:3:2在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂体系中充分搅拌混合均匀后得到正极浆料,将正极浆料均匀涂覆于铝箔上,随后将铝箔经过烘干、冷压后,得到正极极片,该正极极片在冷压后的单面活性材料的厚度为50 μm 。

[0082] (2) 负极极片的制备

[0083] 将负极活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂碳甲基纤维素钠按照质量比96:2:1:1在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后得到负极浆料,将负极浆料均匀涂覆于铜箔上,随后将铜箔经过烘干、冷压后,得到负极极片。

[0084] (3) 隔膜的制备

[0085] 使用聚乙烯(PE)作为隔膜。

[0086] (4) 电解液的制备

[0087] 在实际氧含量为0.1ppm、水分含量为0.1ppm和氮气含量为99.999%的手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)按照质量比1:9进行混合形成溶剂;电解液中的锂盐选用为六氟磷酸锂(LiPF_6),该锂盐浓度为1mol/L;本发明实施例1-23和对比例1-5中的电解液中选用的非极性稀释剂、添加剂的种类和基于电解液总重量的质量分数均以上述表1

中的设定为准,电解液中除了非极性稀释剂、添加剂、锂盐之外,剩余部分为溶剂。将以上成分混合后得到电解液。不同实施例和对比例中的电解液除成分比例由表中所规定外,其制备方式均相同。

[0088] (5) 二次锂离子电池的制备

[0089] 将上述制得的正极极片、隔膜、负极极片按顺序依次进行叠片,使隔膜处于正极极片和负极极片中间起到隔离的作用,得到裸电芯。将裸电芯装入铝塑膜,然后在80℃下进行烘烤除水,随后注入实施例1-23和对比例1-5中相应的电解液并封口,之后经过静置、热冷压、化成、夹具、分容等工序,获得成品软包装锂离子二次电池。

[0090] 对由实施例1-23及对比例1-5中电解液分别组装的锂离子电池进行性能测试,测试结果参见表2、3、4、5、6,测试方法如下所示:

[0091] (1) 25℃下常温循环的容量保持率测试

[0092] 在25℃下,将电池以1C恒流充电至4.25V,然后以4.25V恒压充电至电流小于0.05C,搁置10min后,以1C恒流放电至2.5V,测试此时电池的放电容量,为首次循环的放电容量;按照上述条件电池进行多次循环,分别计算得出电池循环400次的容量保持率。按照以下公式计算相对于循环后的容量保持率:

[0093] 容量保持率(%) = (对应循环400圈的放电容量/首次循环的放电容量) × 100%。

[0094] (2) 60℃高温存储30天的体积膨胀率测试

[0095] 在25℃下,将电池以1C恒流充电至4.25V,然后恒压充电至电流为0.05C,利用排水法测试电池的体积并记为 V_0 。再将满充状态的电池置于60℃烘箱中存储30天,利用排水法测试存储后的体积并记为 V_1 ,按照以下公式计算相对于存储前的电池的体积膨胀率:

[0096] 体积膨胀率(%) = $(V_1 - V_0) / V_0 \times 100\%$ 。

[0097] 测试结果见表2、3、4、5、6

[0098] 表2. 实施例1和实施例2-7的锂离子电池性能测试结果

性能 组别	25℃循环 400 圈的容量保持 率(%)	60℃存储 30 天 的体积膨胀率 (%)
实施例 1	90.4	9.7
实施例 2	80.2	20.4
实施例 3	85.6	16.3
实施例 4	88.7	10.9
实施例 5	89.9	10.0
实施例 6	86.3	17.7
实施例 7	81.8	19.0

[0100] 表3. 实施例1和实施例8-13的锂离子电池性能测试结果

[0101]

性能 组别	25℃循环 400 圈的容量保持 率(%)	60℃存储 30 天 的体积膨胀率 (%)
实施例 1	90.4	9.7
实施例 8	78.7	18.6
实施例 9	83.6	16.4
实施例 10	88.9	10.3
实施例 11	90.0	11.2
实施例 12	85.7	16.8
实施例 13	80.1	20.8

[0102] 表4. 实施例1和实施例14-18的锂离子电池性能测试结果

[0103]

性能 组别	25℃循环 400 圈的容量保持 率(%)	60℃存储 30 天 的体积膨胀率 (%)
实施例 1	90.4	9.7
实施例 14	89.7	10.1
实施例 15	90.9	10.5
实施例 16	88.5	8.4
实施例 17	90.1	10.3
实施例 18	89.6	9.6

[0104] 表5. 实施例1和实施例19-23的锂离子电池性能测试结果

[0105]

性能 组别	25℃循环 400 圈的容量保持 率(%)	60℃存储 30 天 的体积膨胀率 (%)
实施例 1	90.4	9.7
实施例 19	91.0	11.6
实施例 20	88.5	8.7
实施例 21	89.3	9.5
实施例 22	91.2	12.3
实施例 23	89.9	8.9

[0106] 表6. 实施例1和对比例1-5的锂离子电池性能测试结果

性能 组别	25°C循环 400 圈的容量保持 率(%)	60°C存储 30 天 的体积膨胀率 (%)
实施例 1	90.4	9.7
对比例 1	62.7	54.7
对比例 2	67.3	50.6
对比例 3	65.9	45.8
对比例 4	73.6	37.2
对比例 5	74.9	36.4

[0109] 分析以上数据,可以得到以下结论:

[0110] 对比表2数据可知,电解液中非极性稀释剂在电解液中的质量分数为15%-70%时,在此质量分数范围内,若非极性稀释剂含量过低,则无法有效提升电解液整体的氧化稳定性,也无法对溶剂化结构进行调节,导致碳酸酯类溶剂仍然会持续氧化分解;若含量过高,由于稀释剂本身无法溶解锂盐,则会引起锂盐解离度的下降,导致电解液电导率大幅降低,无法发挥电池应有的性能。非极性稀释剂在电解液中的质量分数优选为21%-60%,更优选地,该质量分数为25%-50%。

[0111] 对比表3数据可知,电解液中具有式(1)结构的硫系添加剂和非极性稀释剂的质量比为1:350-1:5时,在此质量比范围内,若具有式(1)结构的硫系添加剂含量过低,则其不足以在负极生成完整的SEI膜,进而导致非极性稀释剂在负极还原分解的问题无法解决;若其含量过高,则会明显增大电解液的粘度,影响锂离子在电解液中的传输,进而导致电池阻抗的大幅上升,使电池难以发挥其应有的电性能。该质量比优选为1:200-1:10,更加优选为1:100-1:25。

[0112] 对比表4、6数据可知,向电解液中引入非极性稀释剂,能够大幅改善电解液的氧化稳定性,实现电解液和高镍三元正极的稳定兼容,通过该电解液组成的锂离子电池可表现出较为稳定且良好的循环性能并能够延缓锂离子电池循环寿命的衰减,其中,非极性稀释剂优选为三氟甲苯和全氟丁基乙醚,更优选地,非极性稀释剂为三氟甲苯。

[0113] 对比表5、6数据可知,向电解液中引入具有式(1)、(2)、(3)中的一种或多种组合的硫系添加剂,可解决非极性稀释剂存在还原稳定性较差,从而在石墨或硅等负极表面发生持续的还原分解的问题;同时,具有式(1)、(2)、(3)中的一种或多种组合的硫系添加剂的不饱和度和硫元素的含量均高于常用的硫系添加剂(例如DTD和PS等),因此其分解生成的SEI膜组分具有更高的交联度和更多的硫含量,从而进一步提升SEI膜的致密性并降低SEI膜组分在非极性稀释剂中的溶解度,最终实现非极性稀释剂和负极的良好兼容并且维持锂离子电池其余性能的稳定。其中,硫系添加剂优选为式(1)表示的化合物,或者式(1)和式(3)表示的化合物组合使用,更优选地,硫系添加剂优选为式(1)表示的化合物。

[0114] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。